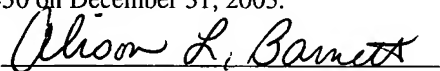


IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: :
Kazuaki EJIRI :
 :
Application No.: To be assigned : Art Unit: To be assigned
 :
Filed: December 31, 2003 : Examiner: To be assigned
 :
For: **CHEMICAL MECHANICAL POLISHING** : Docket No.: IGM-02001
METHOD, AND WASHING/RINSING METHOD: :
ASSOCIATED THEREWITH :

Certificate of Express Mailing

I hereby certify that the foregoing documents are being deposited with the United States Postal Service as Express Mail, in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA, 22313-1450 on December 31, 2003.



Name: Alison L. Barnett

Express Mail Label: EV 325286262 US

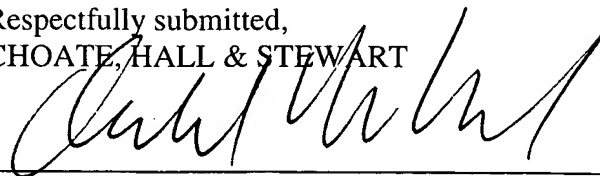
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Attached hereto is Japanese Application No. 2003-024717, filed January 31, 2003, a priority document for the above-referenced application. Should there be any questions after reviewing this submission, the Examiner is invited to contact the undersigned at 617-248-4038.

Respectfully submitted,
CHOATE, HALL & STEWART



Donald W. Muirhead
Reg. No. 33,978

December 31, 2003
Date

Patent Group
Choate, Hall & Stewart
Exchange Place
53, State Street
Boston, MA 02109-2804

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月31日
Date of Application:

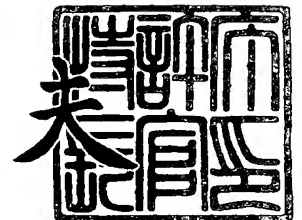
出願番号 特願2003-024717
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-024717]

出願人 NECエレクトロニクス株式会社
Applicant(s):

2003年12月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 74112787
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/304
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地

NECエレクトロニ

クス株式会社内

【氏名】 江尻 一昭

【特許出願人】

【識別番号】 302062931

【氏名又は名称】 NECエレクトロニクス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100109313

【弁理士】

【氏名又は名称】 机 昌彦

【電話番号】 03-3454-1111

【選任した代理人】

【識別番号】 100085268

【弁理士】

【氏名又は名称】 河合 信明

【電話番号】 03-3454-1111

【選任した代理人】

【識別番号】 100111637

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷澤 靖久

【電話番号】 03-3454-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 191928

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0215753

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学機械的研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メチル基を含み誘電率3.0以下の低誘電率膜を、水酸基を含む研磨液を用いて研磨する化学機械的研磨方法。

【請求項 2】 前記低誘電率膜はシリコンウェハ表面に形成されている、メチルシルセスキオキサン膜又はSiCOH膜である請求項 1 記載の化学機械的研磨方法。

【請求項 3】 前記研磨液は、p H 3 ～ 6 の酸性である請求項 1 記載の化学機械的研磨方法。

【請求項 4】 前記研磨液は、1 種類以上のアルミ酸化物であるアルミ化合物を含有する請求項 1 記載の化学機械的研磨方法。

【請求項 5】 シリコンウェハ表面に形成されてメチル基を含み誘電率3.0以下の低誘電率膜を、水酸基を含む研磨液を用いて研磨し、研磨後に完全に乾燥させることなく前記低誘電率膜の表面に前記研磨液を付着させたまま前記シリコンウェハを洗浄する化学機械的研磨方法。

【請求項 6】 前記洗浄は、前記シリコンウェハに蔭酸又は希釈フッ酸をかけて洗浄し、次に前記シリコンウェハに純水をかけて洗浄するものである請求項 5 記載の化学機械的研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は化学機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing; CMP）方法に関する。より具体的には半導体素子が形成されたウェハ表面を研磨して平坦化する方法に関し、また、研磨後にウェハを洗浄する方法にも関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 半導体素子を製造する際、半導体基板に形成された絶縁膜上に互いに隣接する複数本の下層配線を形成し、配線間とこれらの配線上に酸化膜からなる層間絶縁膜を形成し、更にこの層間絶縁膜上に別の上層配線を形成する、いわゆる多層配線を形成することがよく行われている。この場合、下層配線の段

差によりその上層の層間絶縁膜にも凹凸が形成される。そのままその更に上層に上層配線を形成しようとする、段差の大きさによっては配線が所望する大きさに形成されない、配線パターンそのものが形成されないなどの不具合が生じる可能性がある。そこで一般的に、層間絶縁膜を研磨して平坦化してから、上層配線を形成している。

【0003】

図1に、従来より一般的に層間絶縁膜などの平坦化に用いられているCMP研磨装置の構造の概略である側面図を示す。研磨用テーブル11上に研磨パッド12が貼り付けられている。また、キャリア13はウェハ16を真空吸着などで固定するウェハ保持用パッド14を有している。ノズル15は研磨液を流すものである。研磨する際は、ノズル15から研磨液を研磨パッド12のなるべく中央部分上に定量を流し続けながら研磨用テーブル11とキャリア13とを互いに同一方向に回転させはじめ、次にキャリア13がウェハ16を研磨パッド12に押し付けてウェハ16を研磨する。研磨液には、例えば主成分がヒュームドシリカという研磨材を水の中に含めたものを用いる。この研磨液には、一般的に研磨材以外の添加剤は含まれていない。この研磨液のpHは中性、又は弱アルカリ性である。

【0004】

次に図2と3に研磨処理後のウェハを薬液で洗浄するものと純水でリンスする両洗浄装置の構造の概略であるそれぞれの斜視図を示す。図2において、ウェハ16の表裏両面に各ノズル22よりそれぞれ薬液を吹きかけ、円柱（ロール）状のブラシ21の円形面の中心同士を結ぶ円柱の中心軸を中心に各ブラシを互いに反対方向に回転させる。次に、図1の研磨装置による研磨後のウェハ16を2つのブラシ21により挟み、両ブラシの回転により押し出される方向に、押し出されるよりもゆっくりとした速さでウェハ16を動かす。これらブラシによってウェハ上に形成されたパターンの溝などに入り込んでいる異物をも除去するようにしている。この薬液は、蔞酸（ $C_2H_2O_4$ ）又は濃度0.5%程度の希釈フッ酸（DHF）といった有機薬液である。いずれの薬液も低濃度で構わない。これらのような有機薬液を用いることで、ウェハ上に残留する金属成分を錯体化させ

、ウェハへの吸着力を弱めることができる。一般的に上述した酸化膜のCMP後の洗浄にはDHFを用い、絶縁膜に形成した溝内に埋め込む銅（Cu）やタングステン（W）のCMP後の洗浄には蔞酸を用いている。次に、図3の洗浄用テーブル31にウェハ16を移すと共に真空吸着により固定し、ノズル32から純水をウェハ16上に流しながらテーブルを回転させて、ウェハ16上の薬液を残った異物と共に洗い流す。最後に純水を止め、テーブルを高速回転させることでウェハ16上の水を振り切って洗浄処理を完了する。

【特許文献1】

USP 6 4 2 3 6 3 0

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、半導体素子の高集積化の進展に伴い、配線相互間の間隔が狭くなってきている。一方、配線間の絶縁物としては、酸化膜を用いることが一般的である。これらによって、配線間に意図せずに生じる浮遊容量が大きな値を持つようになった。そして、この大きな浮遊容量値によって配線を伝搬する信号の伝搬遅延が増加し、集積回路を設計する上で無視できない問題となってきた。

【0006】

この伝搬遅延の問題を解決するために、配線間の絶縁物として酸化膜よりも誘電率の低い絶縁膜が用いられるようになってきている。この低誘電率の絶縁膜又は層間膜（以降、いずれもLow-k膜と呼称する）を用いることで、配線間に形成される浮遊容量値を従来の酸化膜を用いた場合よりも下げて、信号の伝搬遅延の増加を抑えることができる。このような、配線層間の絶縁膜としてLow-k膜を用いた層間絶縁膜をCMPする際に、酸化膜を研磨する際のスラリーをそのまま流用することが、USP 6 4 2 3 6 3 0のカラム6の13行目～29行目に記載されている。なお、“an oxide slurry”とは酸化膜を研磨する際のスラリーという技術用語である。

【0007】

第1の問題点は、酸化膜をCMPする際に従来用いている研磨液では、Low-k膜を研磨する際に十分な研磨速度を得られないことである。プラズマ成膜シリコ

ン酸化膜 (P-SiO₂ 膜) とLow-k膜とをそれぞれ研磨する実験を行い、図4にその結果である研磨速度の違いを図示する。この図より分かるようにP-SiO₂ 膜の場合は3000 Å/minの研磨レートを得られるが、Low-k膜であるSiCOH膜の研磨では約100 Å/minの研磨レートしか得られなかった。Low-k膜に対して、従来の研磨液ではおよそ実用に耐えないほど研磨時間がかかりすぎ、製造コストが増大してしまう。なお、試料には8インチのシリコンウェハ上に厚さ4000 ÅのCVD形成したSiCOH膜 (k = 2.9) を成膜したものを使用した。また、図1の装置によりキャリアがウェハを研磨パッドに押し付ける荷重を低荷重である3～5 psiとし、キャリアと研磨用テーブルとを同じ回転方向かつ両回転数をそれぞれ低速回転数である28～36 rpmとして研磨した。荷重と回転数は、研磨されるウェハの大きさや研磨用テーブル上を回転しながら放射状に動くキャリアの動き方によっても、ウェハ上の研磨される各部分の角速度が変わるのでここでは一例を挙げるに留める。図4におけるP-SiO₂ 膜とLow-k膜の研磨条件は、同一とした。更に、Low-k膜に対しては荷重を増やして、8 psiという高研磨圧でも研磨したが低荷重の研磨圧の場合と大差ない結果となっている。

【0008】

第2の問題点は、研磨後にウェハを洗浄しても、研磨かす、研磨材、及びその他の異物が除去されず、洗浄後のウェハ上に残留してしまうことである。研磨前と研磨後に洗浄した後とでウェハ上に存在する異物量をそれぞれ検査し、研磨前よりも洗浄後に増加した異物量を測定する実験を行った結果を図5に示す。この図より分かるように従来のP-SiO₂ 膜に対してLow-k膜においては、異物増加数が格段に多いことが分かる。このように異物が残留したまま製造を続けると製造欠陥を招きやすく、歩留まりを落とし、製造原価を上げてしまう原因となる。なお、洗浄後の異物検査は、薬液での洗浄と純水でのリンスを経たウェハを用いた。異物数は、異物検査装置により0.2 μm以上の異物を異物の直径毎に段階的に測定したものである。

【0009】

本発明の目的は、従来に比べてLow-k膜の研磨速度を向上することである。更にLow-k膜を研磨後に洗浄した後の残留異物量を、酸化膜を研磨後に洗浄した後

の残留異物量と同等以下にすることである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、

(1) 本発明に係わる化学機械的研磨方法は、メチル基を含み誘電率3.0以下の低誘電率膜を、水酸基を含む研磨液を用いて研磨することを特徴とする。

(2) (1)に記載した化学機械的研磨方法において、前記低誘電率膜はシリコンウェハ表面に形成されている、メチルシルセスキオキサン膜又はSiCOH膜であることを特徴とする。

(3) (1)に記載した化学機械的研磨方法において、前記研磨液は、pH 3～6の酸性であることを特徴とする。

(4) (1)に記載した化学機械的研磨方法において、前記研磨液は、1種類以上のアルミ酸化物であるアルミ化合物を0.001～2 wt%の範囲で含有することを特徴とする。

(5) 本発明に係わる化学機械的研磨方法は、シリコンウェハ表面に形成されてメチル基を含み誘電率3.0以下の低誘電率膜を、水酸基を含む研磨液を用いて研磨し、研磨後に完全に乾燥させることなく前記低誘電率膜の表面に前記研磨液を付着させたまま前記シリコンウェハを洗浄することを特徴とする。

(6) (5)に記載した化学機械的研磨方法において、前記洗浄は、前記シリコンウェハに蔦酸又は希釈フッ酸をかけて洗浄し、次に前記シリコンウェハに純水をかけて洗浄するものであることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明で用いる研磨装置と洗浄装置は、従来の技術で図1、2と3を用いて説明したものと同一装置を用いることができる。

【0012】

ところで、Low-k膜として、例えばメチル・シルセス・キオキサン膜（以降、MSQ膜と呼称する）と、SiCOH膜などがある。酸化膜をCMPする場合に用いている研磨液でLow-k膜を研磨できにくい原因として、これらのLow-k膜の成分中にメチル基（CH₃）があり、このために膜表面が疎水性になっていることが挙げられる。従って、組成の大部分を水が占める従来の研磨液は、Low-k膜表面で

はじかれてしまう。そのために、酸化膜をCMPするのに用いていた従来の研磨液では、Low-k膜表面で研磨液がはじかれて、研磨液中に含まれている研磨材の大部分が膜表面に接することなく流されているものと考えられる。これが、Low-k膜を研磨する際に従来、研磨速度が大幅に低下し、通常の使用に耐えない処理速度になっていた原因である。

【0013】

そこで、本発明は主成分がコロイダルシリカという研磨材を水の中に含めた研磨液に、更に1種類以上のアルミの酸化物であるアルミ化合物を添加剤として加えた。これによってウェハ表面であるLow-k膜表面のメチル基に、研磨中、必ず研磨液中のアルミ化合物のOH基を付着させ続けながら研磨することができる。このようにメチル基にOH基が付着したLow-k膜表面は疎水性から親水性へ変化する。そして、Low-k膜表面で研磨液がはじかれることなく、研磨液中に含まれている研磨材の大部分が膜表面に接するようになり、研磨速度を大幅に向上することができる。

【0014】

しかし、単に酸化物を研磨液に加えただけでは、更なる問題が発生する。つまり、研磨液がアルカリ性だとLow-k膜を分解してしまう恐れがある。分解されたLow-k膜は、組成が分離して、もはや本来の絶縁膜として機能しなくなる恐れさえある。そこで本発明は、研磨液に添加剤を加えて研磨液をpH5～6以下の酸性にするようにした。一方、強酸性にすると危険が伴い、半導体装置を製造する上で扱いにくいため、pH3以上が望ましい。従って、研磨液には酸化物であるアルミ化合物を0.001～2wt%の範囲で添加すると共に、pH3～6の範囲内の酸性に保つ添加剤を加えた。なお、研磨材としてのコロイダルシリカは、研磨液中に20wt%の濃度で含むようにした。また、酸化物としてアルミ化合物の代わりにKOHを加えても研磨速度の向上は図れる。更に実用上は、研磨液をpH3.4～4.4の範囲とすることが製造安定性の上から、より望ましい。研磨材として従来と同じヒュームドシリカを用いることもできる。

【0015】

この研磨液により、従来と同じ条件、つまり、試料には8インチのシリコンウ

ェハ上に厚さ 4000 Å の CVD 形成した SiCOH 膜 ($k=2.9$) を成膜したものを使用し、図 1 の装置により低荷重である 3~5 psi、低速回転数である 28~36 rpm を用いて研磨した。研磨液は、研磨中においてウェハ上に 150 ml/min 流し続けた。これによる研磨結果を図 4 に図示する。従来の研磨液で Low-k 膜である SiCOH 膜を研磨すると約 100 Å/min の研磨レートしか得られなかったものが、本発明の研磨液を用いるだけで約 1200 Å/min の研磨レートという実用に耐えうる結果が得られた。なお、Low-k 膜は、P-SiO₂ 膜と比べてもろく、研磨条件を決める際にはスクラッチという、研磨時にウェハ表面にできる傷が発生しにくい条件を決めなければならない。図 4 において従来と本発明の場合とで同じ低荷重、低速回転数を用いたが、これは本発明の研磨液で Low-k 膜を研磨する際のスクラッチ発生を考慮した一条件である。また、本発明の研磨液による Low-k 膜への研磨ではスクラッチ発生を無視すれば、研磨液流量、研磨圧又は回転数を増やせば研磨レートが上がる。しかし、従来の研磨液では研磨液流量、研磨圧又は回転数を増やしても Low-k 膜への研磨レートは上がらない。

【0016】

次に、上記した研磨後のウェハに対して、図 2 の洗浄装置を用いて薬液での洗浄を行う。従来は、研磨処理後においてもこの洗浄処理するウェハ上に露出している Low-k 膜表面のメチル基により膜表面が疎水性になっていた。従って、組成の大部分を水が占める洗浄液は、Low-k 膜表面ではじかれてしまう。そのために、従来の酸化膜を CMP した後の洗浄に用いていた洗浄液では、Low-k 膜表面で洗浄液がはじかれて、洗浄液中に含まれている薬液の大部分が膜表面に接することなく流されているものと考えられる。これが、研磨後の Low-k 膜表面を洗浄した後においても、残留異物量が通常の使用に耐えないほど多かった原因である。そこで本発明では、研磨後のウェハ表面を完全に乾燥させることなくウェハ表面に本発明の研磨で用いた研磨液を残したまま、薬液による洗浄を行うようにした。研磨後の Low-k 膜の表面は、研磨後においても残された研磨液によって親水性になったままになっている。この状態で洗浄することで薬液が Low-k 膜表面に接して異物を除去し易くなる。その他の洗浄液、洗浄装置と洗浄方法は従来と同じものを用いることができる。薬液での洗浄後、従来と同じ図 3 の純水での洗浄を

行った。以上による研磨前と洗浄完了後とに従来と同じ異物検査方法により異物量を検査し、異物増加数を測定した結果を図5に図示する。従来の洗浄方法を用いた場合、酸化膜を研磨後に洗浄した場合に比べ、Low-k膜では1000個を越える異物数の増加が確認された。しかし、本発明の洗浄方法による異物数の増加量は、酸化膜を研磨して洗浄する場合と同等のいずれも50個以内であった。

【0017】

【発明の効果】

第1の効果は、Low-k膜を従来の方法で研磨した場合に比べて、本発明の研磨方法では、Low-k膜を分解すること無く研磨速度を大幅に向上でき、製造コストが下がり、Low-k膜の研磨処理をはじめて実用化できたことである。

【0018】

第2の効果は、本発明の研磨方法で用いる研磨液をLow-k膜表面に付けたまま乾燥させずに洗浄するだけで、後は従来の洗浄装置、洗浄液と洗浄方法をそのまま用いることで、酸化膜を研磨して洗浄した場合の残留異物量と同等以下に抑えることができたことである。

【0019】

これらの効果を得られたことによって、Low-k膜の平坦化処理に伴う半導体装置の歩留まり悪化を抑え、製造コストを下げることができ、実用化できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の技術と、発明の実施の形態に係わるCMP研磨装置の側面図である。

【図2】 従来の技術と、発明の実施の形態に係わる薬液を用いる洗浄装置の斜視図である。

【図3】 従来の技術と、発明の実施の形態に係わる純水を用いる洗浄装置の斜視図である。

【図4】 従来の技術と発明の実施の形態に係わる被研磨膜に対する研磨レートと比較図である。

【図5】 従来の技術と発明の実施の形態に係わる被研磨膜に対する異物増加数の比較図である。

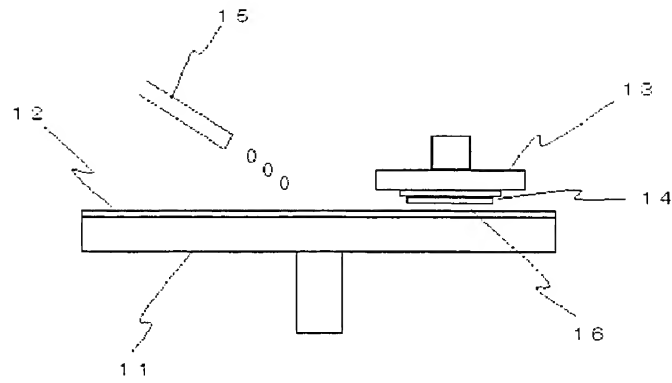
【符号の説明】

1 1	:	研磨用テーブル
1 2	:	研磨パッド
1 3	:	キャリア
1 4	:	ウェハ保持用パッド
1 5	:	ノズル
1 6	:	ウェハ
2 1	:	ブラシ
2 2	:	ノズル
3 1	:	ウェハ洗浄用テーブル
3 2	:	ノズル

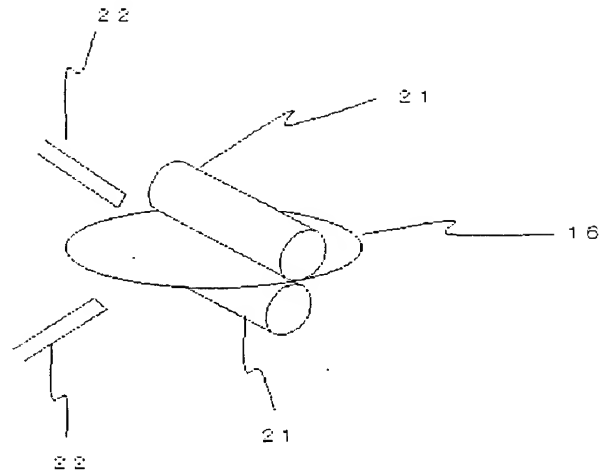
【書類名】

図面

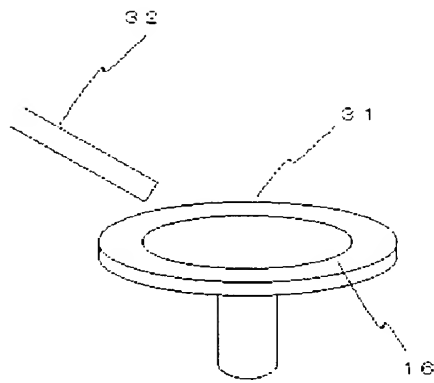
【図 1】



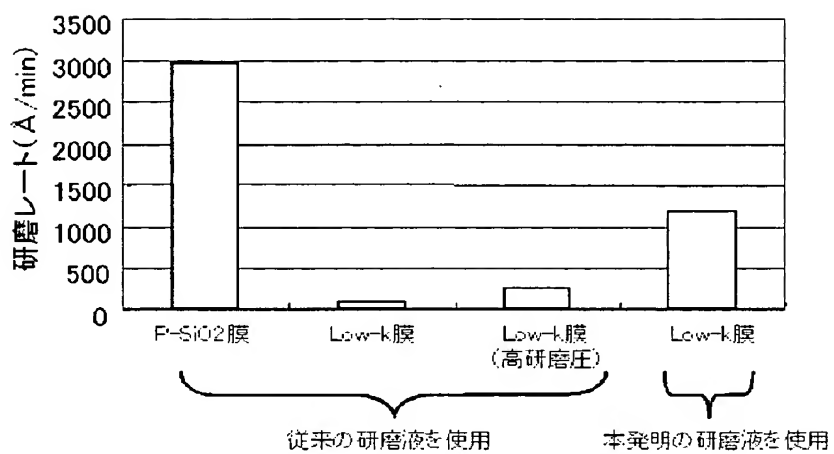
【図 2】



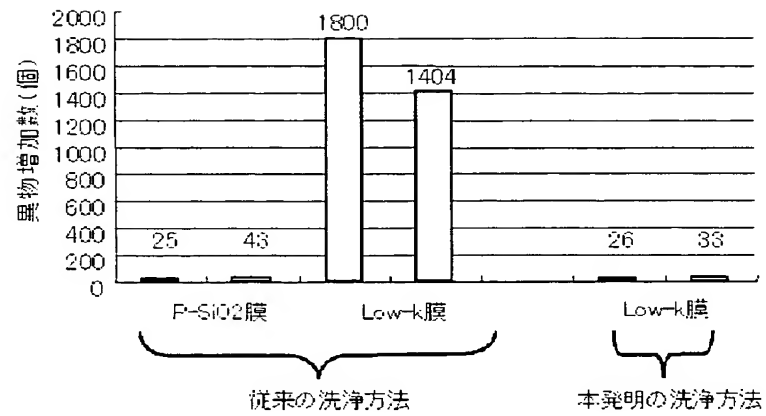
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化膜を研磨する際に用いていた研磨液でLow-k膜を研磨する場合に比べて、膜そのものの組成を分解することなくLow-k膜への研磨速度を向上すること。更に、Low-k膜を研磨した後の洗浄後の残留異物量を、酸化膜を研磨した後の洗浄後の残留異物量と同等以下にすること。

【解決手段】 本発明に係わる化学機械的研磨方法は、シリコンウェハ上に形成されてメチル基を含み誘電率3.0以下の低誘電率膜を、水酸基を含む研磨液を用いて研磨すること、更に研磨後に低誘電率膜の表面を完全に乾燥させることなく低誘電率膜の表面に研磨液を付着させたままシリコンウェハを洗浄することを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 4 7 1 7
受付番号	5 0 3 0 0 1 6 1 2 7 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 2 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 4 7 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 2 0 6 2 9 3 1]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 1 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地

氏 名

N E C エレクトロニクス株式会社